

자기 광개폐기용 아크릴계 고흡수성 고분자 제조 및 특성에 관한 연구

신연순 · 천승환 · 박상순* · 최중소†

광운대학교 화학공학과

*캠엔텍(주) 부설연구소

(2002년 5월 10일 접수, 2002년 8월 6일 채택)

A Study on Preparation and Characteristics of Acrylic Superabsorbent Polymers for Magnetic Beam Gate

Yeon Soon Shin, Swung Whan Chen, Sang Soon Park* and Joong So Choi†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

*Institute of Technology, ChemEnTech Inc. Seoul 139-701, Korea

(Received 10 May 2002; accepted 6 August 2002)

요 약

고흡수성 고분자를 용액중합법으로 합성하기 위해 단량체로서 acrylic acid, acrylamide, sodium allylsulfonate, 개시제로서 potassium persulfate, *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine, 가교제로서 *N,N'*-methylenebisacrylamide를 사용하였다. 반응 분위기를 pH 5-9의 범위에서 각각의 poly(acrylamide-sodiumallylsulfonate), poly(AM-SAS)를 합성하여 각각의 흡수율을 측정 한 결과 pH 7에서 최적인 것으로 나타났다. 반응조건 pH 7에서 제조된 poly(acrylamide-sodiumallylsulfonate-acrylicacid), poly(AM-SAS-AA)는 물의 온도가 25 °C에서 75 °C의 범위에서 각각의 흡수율을 측정 한 결과 온도 증가는 흡수율의 변화에 직접적인 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 광개폐기를 제조하기 위해 poly(AM-SAS-AA)에 MnZn ferrite를 함량을 달리하여 용액에 분산시켜 제조하였으며, 그에 따른 흡수율을 측정 한 결과 MnZn ferrite의 함량이 커질수록 흡수율은 줄어드는 것으로 나타났다. 또한 ferrite의 함량이 증가할수록 착자 크기는 커졌으며, 광개폐기에서의 탈수크기도 커지는 것으로 나타났다.

Abstract – Superabsorbent polymers were composed of acrylic acid, acrylamide, sodium allylsulfonate and sodium acrylate as a starting materials, *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine and *N,N'*-methylenebisacrylamide as a cross-linker, potassium persulfate as a initiator. The solution polymerization on the formation of superabsorbent polymers were prepared in pH range 5 to 7. It can be seen that the water absorption capacities of poly(acrylamide-sodiumallylsulfonate), poly(AM-SAS) depends on the pH. The maximum water absorption capacity of poly(AM-SAS-AA) shown at the condition of pH 7. The prepared poly(acrylamide-sodiumallylsulfonate-acrylicacid), poly(AM-SAS-AA) were used to measure the absorption capacity at the temperature range 25 °C to 75 °C. The water absorption capacities increased with the increase of water temperature independent. The synthesized magnetic beam gate which were prepared MnZn ferrite was dispersed by weighing based on the optimal reaction condition of poly(AM-SAS-AA). The water absorption capacities decreased with the increase of MnZn ferrite contents.

Key words: Water Absorption Capacity, pH, Superabsorbent Polymer, Ferrite

1. 서 론

물을 흡수할 수 있는 재료[1-3] 중에는 티슈, 면포와 같은 천연섬유 또는 전분, 젤라틴을 비롯하여 우레탄(urethane) 스펀지 등이 있다. 이 재료들의 물을 흡수하는 성질을 이용하여 현재까지 가정이나 다른 분야에서 자주 사용되고 있으나 이들의 흡수력은 몇 배 정도이고, 외부에서 압력을 가하면 그 물은 쉽게 방출된다[4]. 이러한 흡수성질을 개선하여 자체 무게의 수백 배 수천 배에 이르는 흡수력을 가지며 외부 압

력을 가해도 흡수한 물을 방출하지 않는 고흡수성 고분자가 개발되어지고 있다. 고흡수성 고분자는 고분자 망상구조와 같은 3차원 구조를 가지고 있고, 합성방법으로는 그래프트 중합, 가교제와의 공중합, 수용성 고분자의 3차원화반응, 자기가교중합 등이 사용되고 있다. 제조된 고흡수성 고분자는 여성용품이나 위생용품에 주로 적용되고 있으며 토목, 원예용, 의약품, 식품유통 분야 등에서도 응용범위가 확대되어 있고, 최근에는 침전물의 응집, 기름에서의 탈수, 건축자재의 결로 방지, 도로접착 등[5-8] 새로운 분야에서 기능성 재료로 각광을 받고 있다. 고흡수성 고분자에 대한 연구는 1950년대에 Flory[9]에 의해 흡수원리가 밝혀지면서 관심을 가지게 되었다. 이후 많은 연구자들[10-14]에 의해 활발한 연구가 되어지고 있으나, 산업 현장으로 적용 가능한 기능성 고분자로

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jschoi@daisy.gwu.ac.kr

서의 기능을 갖는 고흡수성 고분자 재료를 합성하거나 이를 설명해주는 연구결과는 드물다.

따라서 본 연구에서는 Liu[15]와 Yao[16]의 고흡수성 수지 제조법을 참조하여 acrylamide, sodium allysulfonate, sodium acrylate의 단량체를 사용하여 고흡수성 고분자를 제조하고, 이 고분자를 기초하여 기능성재료로서 역할을 할 수 있도록 자성체 ferrite들[17]을 사용하여 빛의 통로를 개폐하는 기능을 가진 광개폐기를 제조하고자 하였다. 이를 위해 최적의 조건으로 합성된 고흡수성 고분자에 자성체 ferrite들의 양을 달리하여 제조한 후, 착자시켜 자력에 의한 탈수능력을 측정하여 광개폐기로서의 기능을 시험하였다.

2. 실험

2-1. 시약

고흡수성 고분자 중합에 사용한 시약으로 단량체들은 acrylamide(AM, 덕산약품, 특급), acrylic acid(AA, 대정화학 1급), sodium allysulfonate(SAS, TCI, 특급)을 사용하였다. 단량체 중 acrylic acid는 상온에서 자체 중합 고분자와 방지를 위한 안정제(MEHQ)를 증발기를 이용해 감압 증류하여 제거한 후 10 °C 이하에서 보관하여 사용하였고, acrylamide는 중합 시 부반응 방지를 위하여 클로로포름(덕산약품)과 벤젠(덕산약품)의 비를 조절하여 용해시킨 후 2회의 감압여과 정제과정을 거쳐 순도를 향상시켜 사용하였다. 1차 개시제는 potassium persulfate(PP, 삼전화학), 2차 개시제는 *N,N,N',N'*-tetramethylene-diamine(TMEDA, Aldrich), 가교제는 *N,N'*-methylenebisacrylamide(BIS, Aldrich)을 사용하였다. pH 조절제로 사용된 가성소다(덕산약품), 황산(덕산약품)은 각각 1 N의 농도로 조절하여 사용하였다. 세척에 사용된 에탄올(덕산약품)은 1급 시약이며, 증류수는 재증류하여 사용하였고, 자성체 ferrite들은 공업용으로 사용되는 분말을 사용하였다. ferrite 분말들은 용액에 초음파 분쇄기(Ultrasonic Homogenizer, Sonic, Inc. USA. ML: 750 W)를 사용하여 미세하게 분쇄하여 사용하였다.

2-2. 실험방법 및 분석

중합장치는 교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, 질소공급원이 부착된 1 L의 둥근 항온 반응조를 사용하였다. 중합장치는 Fig. 1에 나타내었고 합성조건은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 조건에 맞추어 poly(acrylamide-sodiumallysulfonate)[이하 poly(AM-SAS)라 함], poly(acrylamide-sodiumallysulfonate-acrylicacid)[이하 poly(AM-SAS-AA)라 함] 고흡수성 고분자들을 중합하였다. 또한 poly(AM-ASA-AA)에 자성체 MnZn ferrite를 3-15 g까지 3 g 단위로 초음파 분쇄기를 사용하여 용액에 균일 분산시킨 용액을 사용하여 광개폐기용 고분자를 중합하였다. 반응이 종료된 후의 중합체는 에탄올로 세척하여 60 °C의 진공건조기에서 12시간 건조하였다. 제조된 고흡수성 고분자와 자성체가 포함된 광개폐기용 고분자의 흡수율 측정은 분말 상태로 분쇄한 시료를 사용하였다. 분말을 0.1 g씩 평량한 후 35 °C-75 °C의 증류수에 각각 함침시켜 팽윤시켰다. 팽윤된 고분자와 증류수는 80 mesh sieve로 분리시켜 고분자만의 무게를 측정하였다. 팽윤된 고분자 무게(W_2)와 초기 고분자

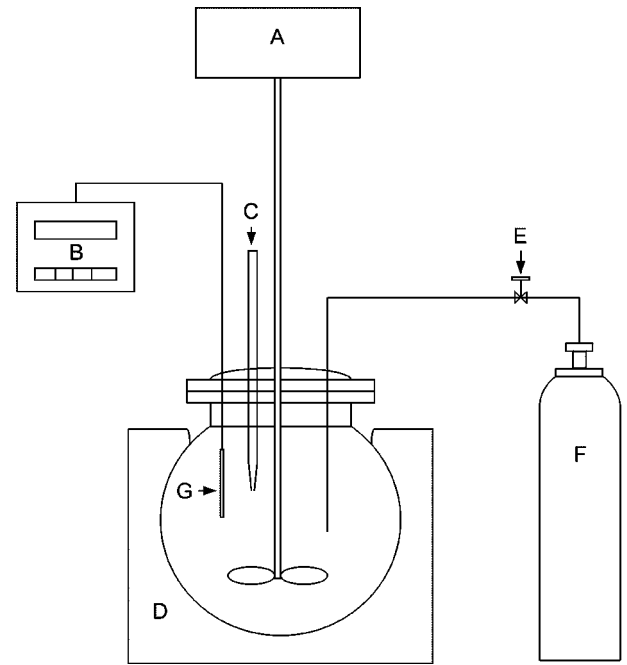


Fig. 1. Schematic diagram of polymerization reactor.

- A: Agitator
B: Temperature controller
C: Dropping funnel
D: Heating mantle
E: N₂ flow control valve
F: Nitrogen cylinder
G: Thermo sensor

무게(W_1)에 의하여 흡수율은 다음 식 (1)로 결정하였으며, 흡수율이 팽윤평형에 도달할 때까지 반복실험을 행하였다.

$$\text{Absorption Capacity} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

Poly(AM-SAS-AA)에 MnZn ferrite를 균일분산시켜 제조한 광개폐기용 고분자의 표면을 전자현미경(SEM, JEOL, JSM-6400)을 사용하여 표면구조를 분석하였다. 광개폐기 제조시 고분자 내에 포함된 ferrite입자들을 고정시켜 판상으로 성형하기 위한 장치로서 ± 0.01 °C의 정밀도를 갖는 온도조절기가 부착된 유압프레스형 hot press를 사용하여 20 atm, 146 °C으로 가압, 가열하였다. 판상으로 제조한 후 ferrite입자들에 자력을 부여하기 위해서 10,000G의 순간착자방식의 착자기를 사용하여 5번의 착자과정을 거쳤다. 이 공정을 거쳐 착자된 판상시편의 자력측정을 위하여 Gause Meter(Kanetec, TM-501)을 사용하였다. 광개폐기의 자기응답 특성을 알아보기 위하여 투명아크릴 판으로 42 mm×39 mm×100 mm의 실험 장치를 제작하여 Fig. 2에 나타내었다. 팽윤시킨 광개폐기용 고분자를 실험장치의 30 mm의 높이까지 채운 후 3,000G의 Nd 영구자석으로 시간에 따른 탈수 크기를 고찰하였다.

Table 1. Reaction conditions for the preparation of superabsorbent polymers

Polymer	Monomer(mol/L)	Initiator(mol/L)	Crosslinker(mol/L)	pH	Temperature(°C)	Reaction Time(hr)
Poly(AM-SAS)	AA: 0.97	-PP		5-9	35	2
	SAS: 0.1	: 0.00264	-BIS			
Poly(AM-SAS-AA)	AA: 0.97			7	40	3
	SAS: 0.1	-TMEDA	: 0.003			
	AA: 0.3	: 0.0064				

*AM: acrylamide, AA: acrylic acid, SAS: sodium allysulfonate, PP: potassium persulfate, TMEDA: *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine, BIS: *N,N'*-methylenebisacrylamide

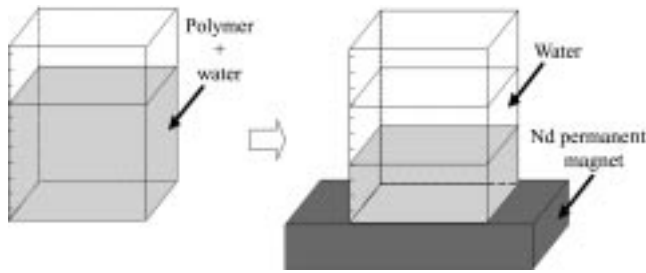


Fig. 2. Schematic diagram of magnetic beam gate.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고흡수성 고분자의 pH에 따른 흡수율 변화

고흡수성 고분자의 합성 시 pH에 의한 흡수율 변화를 알아보기 위하여, Table 1에서와 같이 pH 5-9까지 변화시켜 제조한 poly(AM-SAS) 고분자를 이용하였다. 고흡수성 고분자들을 35 °C의 증류수에서 흡수율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 pH를 5-9로 변화시켜가며 제조한 poly(AM-SAS) 각각의 고분자들은 대부분 40분 이내에 90% 이상 물을 흡수함을 알 수 있었다. pH가 5-7의 약산에서 중성으로 반응조 내부의 pH가 변하면 흡수율은 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 pH가 7-9의 중성에서 약알칼리로 변하게 되면 흡수율이 다시 감소하는 것으로 나타났다. pH가 5-6, 8-9로 변화할 때 흡수율 변화가 큰 것으로 나타났다. 아크릴계 고흡수성 고분자인 poly(AM-SAS)가 최적의 흡수율을 갖기 위한 pH는 중성상태인 7인 것으로 나타났다. 이는 고흡수성 고분자들이 중화가 되면 해리가 일어나고[18] 고분자 이온은 동종 이온간의 전기적 반발에 의해 비례 시에도 직선인 봉상으로 늘어나거나 팽윤하는 경향을 갖게 되며, 이러한 경향 때문에 고분자 이온의 유효 전하는 증가하게 된다. 그러나 고분자 이온의 유효 전하 증가는 봉상으로 부터 엉클어진 실과 같은 형상으로 편향되어지는 경향이 생기기도 한다[19-21]. 이러한 이유에서 고분자 이온은 늘어남과 엉킴의 상반된 작용으로 평형상태를 유지하게 되고, 이온이 산 및 알칼리에 대한 영향을 덜 받게 되는 pH 7에서 최적의 흡수율을 보이게 되는 것이라고 생각되어진다.

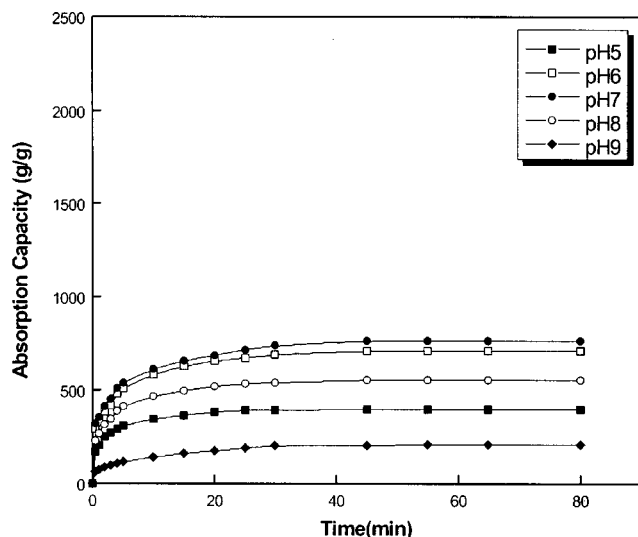


Fig. 3. Variation of absorption capacities for Poly(AM-SAS) according to pH at 35 °C.

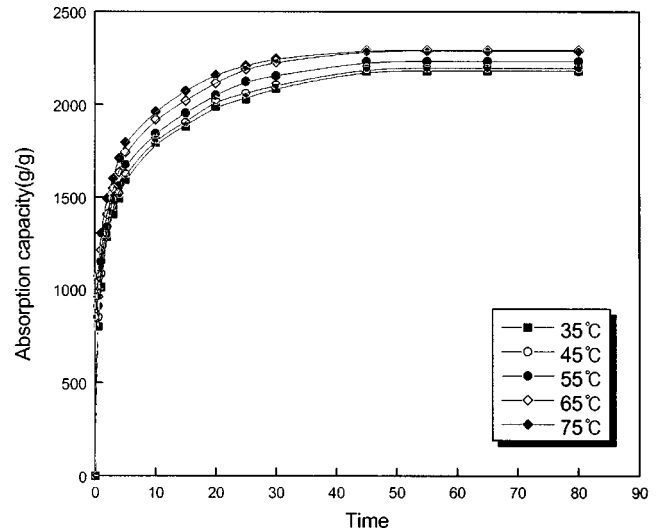


Fig. 4. Variation of absorption capacities for Poly(AM-SAS-AA) according to temperature at pH 7.

3-2. Poly(AM-SAS-AA)와 광개폐기용 고분자의 흡수율 변화

고흡수성 고분자의 최적 pH 조건인 pH 7의 상태에서 중합한 poly(AM-SAS-AA)를 35 °C-75 °C의 온도범위에서 흡수율을 측정하여, 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록 흡수율은 증가하나 증가폭은 크지 않으며, 50분 이내에 평형에 이를 수 있었다. 온도별 흡수율은 온도 증가순서대로 2181.3 g/g, 2194.6 g/g, 2231.4 g/g, 2287.2 g/g, 2291.4 g/g이었다. 이는 온도가 증가함에 따라 고분자 자체의 free volume이 증가[7]하게 되어 온도가 증가함에 따라 고흡수성 고분자의 흡수량도 증가하는 경향을 보이게 되는 것으로 생각되어진다.

Poly(AM-SAS-AA) 제조 시 MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite의 함량을 3 g 단위로 달리하여 광개폐기용 고분자를 중합하였다. MnZn ferrite를 분산시켜 중합한 광개폐기용 고분자의 SEM 분석 사진을 Fig. 5에 나타내었다. SEM 분석한 입자는 광개폐기용 고분자의 일부분이며, 3 g의 MnZn ferrite로 중합한 광개폐기용 고분자의 단면을 Fig. 5(a)에, 표면을 Fig. 5(b)에 나타내었다. 다른 함량의 광개폐기용 고분자에서도 Fig. 5(a)에서 나타난 것처럼 망상구조를 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)-(f)까지는 MnZn ferrite 함량이 3 g-15 g까지 3 g 단위로 함량을 달리하여 제조한 광개폐기용 고분자의 표면을 나타낸 것이다. MnZn ferrite 함량이 증가할수록 고흡수성 고분자에 함유되어있는 ferrite의 함량도 증가하였고, 다른 종류의 ferrite에서도 같은 경향을 나타냈다. MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite의 함량별 광개폐기용 고분자의 흡수율을 35 °C에서 측정하여 Fig. 6-8에 나타내었다. Fig. 6에서 안정하게 평형상태에 도달한 흡수시간 80분을 기준으로 살펴보면 MnZn ferrite의 함량이 3 g-9 g까지 3 g 단위로 증가할 때, 일정한 비율로 흡수율이 감소하는 경향을 보인다. 12 g-15 g 사이에서의 흡수율 감소 폭이 작아지는 것을 알 수 있었다. Fe₂O₃ ferrite의 흡수율은 Fig. 7에 나타내었고, 함량이 3 g에서 9 g까지 증가할 때는 흡수율의 감소 폭이 크지 않으나, 9 g-15 g 사이에서는 흡수율 감소 폭이 커짐을 알 수 있었다. Nd-B-Fe ferrite의 함량을 변화시켜 제조한 광개폐기용 고분자의 흡수율은 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서의 흡수율이 감소하는 경향은 MnZn ferrite가 포함된 Fig. 6과 같음을 알 수 있었다. 광개폐기용 고분자는 ferrite 함량이 증가할수록 흡수율이 줄어드는 것으로 나타났다. 안정하게 평형상태에 도달한 흡수시간 80분을 기준으로 3 g씩 포함되어 있을 때 MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite의 흡수율이 순서대로 1,698 g/g, 1,740 g/g, 1,463 g/g이었다. 순수한 poly(AM-SAS-AA)보다 동일 온도에서 광개폐기용 고분자가 흡수율

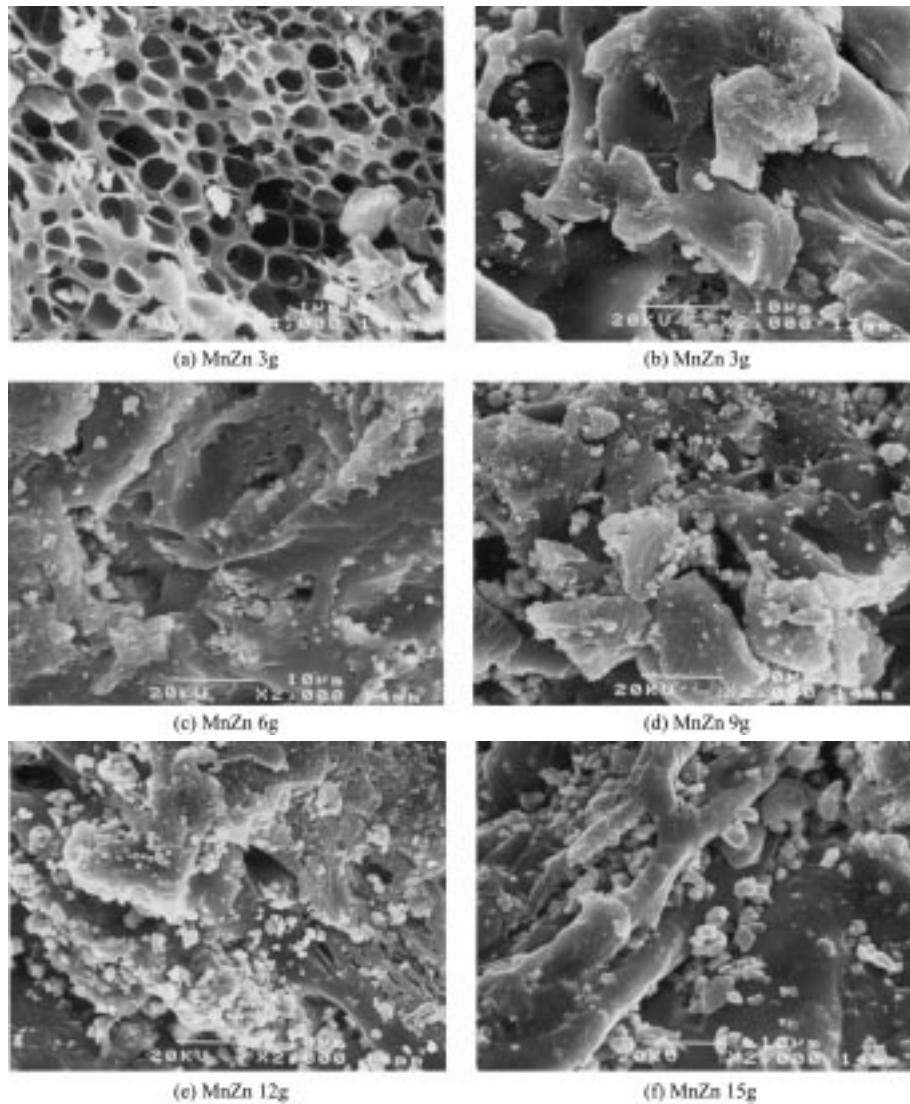


Fig. 5. SEM photographs of MnZn ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) polymer.

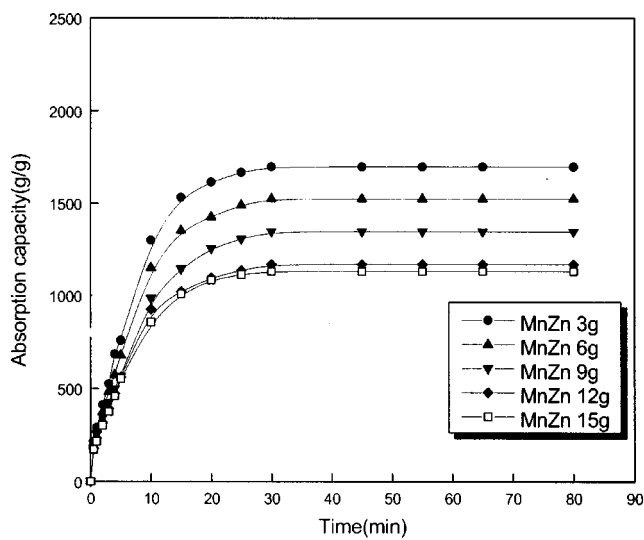


Fig. 6. Variation of absorption capacities for MnZn ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) according to ferrite contents(water absorption temp. 35 °C).

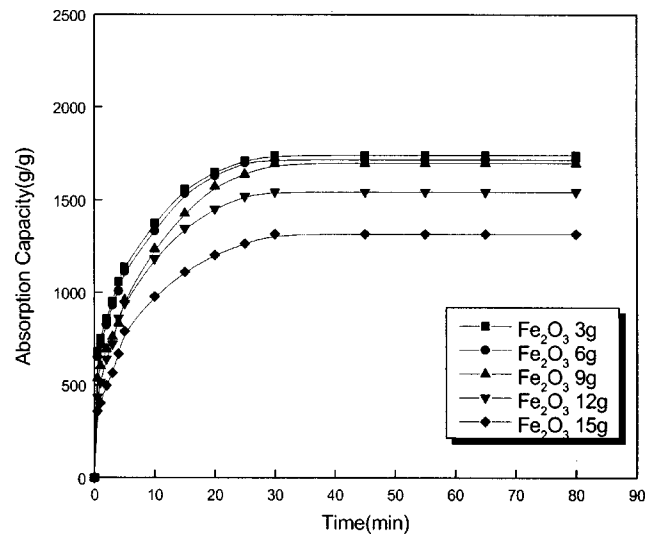


Fig. 7. Variation of absorption capacities for Fe₂O₃ ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) according to ferrite contents(water absorption temp. 35 °C).

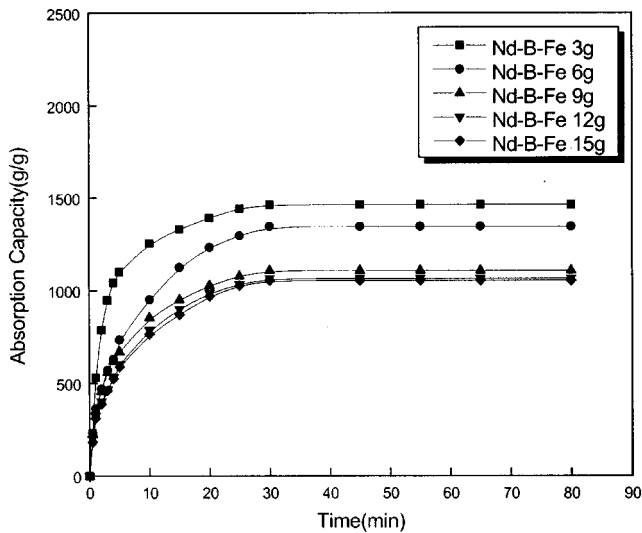


Fig. 8. Variation of absorption capacities for Nd-B-Fe ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) according to ferrite contents (water absorption temp. 35 °C).

이 낮아지는 이유는 흡수율을 측정하기 위해 평량한 0.1 g의 무게를 고려해볼 때 각각의 ferrite 함량이 증가될수록 평량한 0.1 g 속에 고흡수성 고분자의 양은 순수한 poly(AM-SAS-AA)보다 상대적으로 감소하기에 물을 흡수할 수 있는 부분이 적어지기 때문인 것으로 생각되어진다.

3.3. 광개폐기용 고분자의 착자 특성과 광개폐기의 자기응답 특성

Poly(AM-SAS-AA)에 ferrite를 분산시켜 제조한 광개폐기용 고분자를 press time 60분으로 판상(42 mm × 39 mm × 2 mm)을 성형한 후 착자기를 사용하여 착자시켰다. 착자시킨 후 S극에서의 최대 자력크기를 측정하여 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 ferrite의 함량이 증가할수록 착자된 자력의 크기는 증가하는 경향을 보였다. MnZn ferrite가 포함된 광개폐기용 고분자의 경우에 ferrite 함량이 12 g에서 15 g으로 증가할 때, 자력의 크기가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 반면 Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite가 포함된 광개폐기용 고분자의 경우에는 자력 곡선이 완만한 경향을 보이며, 최대 자력 크기가 비슷한 것을 알 수 있었다. Nd-

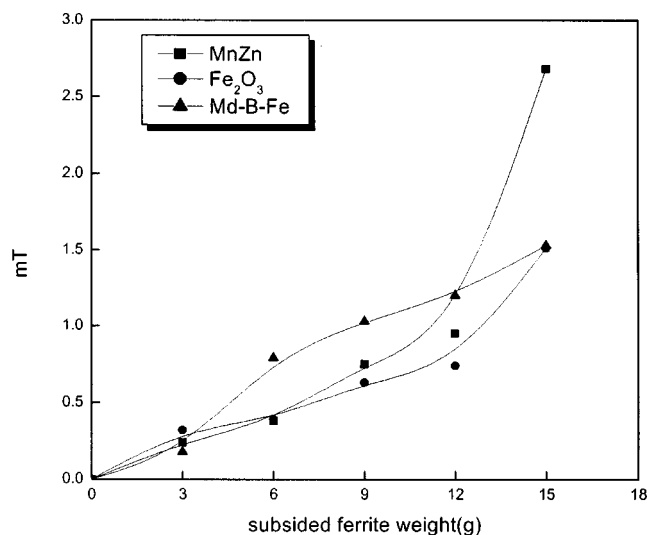


Fig. 9. Magnetized capacities of three kinds of ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) according to ferrite contents at maximum S pole.

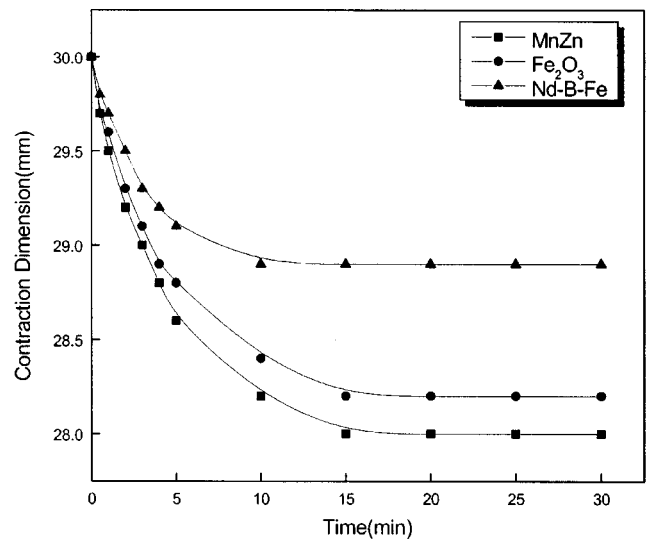


Fig. 10. Contraction dimension for three kinds of ferrite mixed Poly(AM-SAS-AA) according to ferrite type.

B-Fe는 회토류 금속 화합물로서 매우 높은 착자력을 나타낸다고 알려져 있으나 산화에 매우 약하다는 취약점이 있는데, 용액중합 시 사용된 물과 접촉함으로써 인한 Nd-B-Fe의 산화가 착자력의 감소에 영향을 주었다고 생각되어진다.

자기응답 특성을 알아보기 위해 제작된 실험 장치를 사용하여 MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite 종류 별로 3,000G의 Nd 영구자석의 시간에 따른 탈수크기를 측정하였다. 측정 결과에서 대표적으로 각각의 ferrite 함량이 9 g일 때 탈수크기를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보면 자력 원으로 사용되는 영구자석은 항상 일정크기의 자력을 작용하므로 고분자내의 착자된 ferrite들의 함량이 증가할수록 탈수크기는 증가하나 증가폭은 미미한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 아크릴판으로 제작된 광개폐기의 표면에서 발생하는 표면장력에 의한 마찰과 고분자 속에 포함된 ferrite들이 수분과 재접촉 함으로써 재산화에 의해 원래 착자되어 있던 자력보다 자력이 감소하여 이론적으로 생각하였던 탈수크기보다 저조한 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

고흡수성 고분자와 ferrite가 포함된 광개폐기용 고분자를 중합하여, 흡수특성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

고흡수성 고분자 중합 시, 용액의 pH를 5-9까지 변화시켜 제조한 각각의 poly(AM-SAS) 이용하여 pH에 의한 흡수율 변화를 측정하였다. 그 결과 pH 7, 즉 중성인 상태에서 중합을 하였을 경우 poly(AM-SAS)의 흡수율이 가장 컸다. 또한 pH의 최적 조건인 pH 7에서 중합한 poly(AM-SAS-AA)를 35 °C-75 °C의 온도범위에서 각각의 흡수율을 측정 한 결과 온도변화는 흡수율에 큰 영향을 주지 못했다. 광개폐기 제조를 위해 poly(AM-SAS-AA)에 MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite의 함량을 3 g-15 g까지 3 g 단위로 달리하여 중합하여 그에 따른 흡수율을 측정하였다. 그 결과 광개폐기용 고분자에 포함된 ferrite의 함량이 증가할수록 흡수율이 감소하는 경향을 나타냈으며, MnZn, Fe₂O₃, Nd-B-Fe ferrite 중에서 Fe₂O₃ ferrite가 흡수율이 가장 좋았다. 또한 광개폐기용 고분자를 착자시켜 자력을 측정해 본 결과 ferrite 종류에 관계없이 함량이 증가할수록 자력이 증가하였고 MnZn ferrite가 포함된 경우에 가장 자력이 컸다. 광개폐기에 의한 ferrite별 탈수크기는 ferrite의 함량이 증가할수록 탈수크기는 커지나, 탈수성능은 좋지 않았다.

감 사

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었습니다(선도 연구과제: E00316).

참고문헌

1. Brannon-Peppas, L. and Peppas, N. A.: *Polym. Bull.*, **20**, 285(1988).
2. Brannon-Peppas, L. and Peppas, N. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 715 (1991).
3. Buchholz, F. L. and Peppas, N. A.: ACS Symposium(1993).
4. Yamasaki, H. and Harada, S.: U.S. Patent, 4446261(1984).
5. Fredric, L. B. and Nicholas, A. P.: "Superabsorbent Polymers," American Chemical Society, Washington, DC(1994).
6. Chatterjee, P. K.: "Absorbence," Elsevier, N.Y.(1985).
7. Kyou, K. Y.: "New Uses of Super Absorbent Polymers," Kogyo Chosakai Publishing Co. Ltd., Tokyo(1990).
8. Ryans, W. T.: *Nonwovens World*, **83**, (1993).
9. Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, N.Y. and London(1953).
10. Parks, L. R.: U.S. Patent, 4295987(1981).
11. Yoshida, T., Iwagami, S., Ueshima, T. and Hosoda, Y.: U.S. Patent, 4351922(1982).
12. Stanley, F. W., Lamphere, J. C. and Chonde, Y.: U.S. Patent, 4351261 (1987).
13. Fanta, G. F., Stout, E. I. and Doane, W. M.: U.S. Patent, 4076663 (1978).
15. Gugliemelli, L., Weaver, M. and Russell, C.: U.S. Patent, 3425971 (1969).
14. Liu, Z. S. and Rempel, G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1345(1997).
15. Yao, K. J. and Zhou, W. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1533(1994).
16. Cheon, S. W., Shin, Y. S., Park, S. S. and Choi, J. S.: *Theories of Appl. Chem. Eng.*, **7**, 4447(2001).
17. Cheon, S. W., Shin, Y. S., Park, S. S. and Choi, J. S.: *Theories of Appl. Chem. Eng.*, **7**, 4447(2001).
18. Cheon, S. W., Sung, J. H., Kim, J. Y., Kim, N. Y. and Choi, J. S.: *Theories of Appl. Chem. Eng.*, **6**, 4269(2000).
19. Osada, Y.: *J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed.*, **18**, 281(1980).
20. Richa, J. and Tanaka, T.: *Macromolecules*, **17**, 2916(1984).
21. Grignon, J. and Scallan, A. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2829(1980).